

## HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

Patent Number: JP57189889  
Publication date: 1982-11-22  
Inventor(s): KATSURAGAWA TADAO; others: 01  
Applicant(s): RICOH KK  
Requested Patent: ☐ JP57189889  
Application Number: JP19810074711 19810518  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B41M5/18  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a heat-sensitive recording material free from fogging and excellent in color formation speed, by using a specified modified polyvinyl alcohol resin as a binder for a heat-sensitive color forming layer composed of a leuco dye and an acidic substance.

**CONSTITUTION:** A modified polyvinyl alcohol resin obtained by saponifying a copolymer of itaconic acid and vinyl acetate is used. Namely, a heat-sensitive color forming layer composed of a leuco dye [e.g., 3,3'-bis(p-dimethylaminophenyl)phthalide], an acidic substance (e.g., boric acid, benzoic acid, or 3,5- xyleneol) and a binder (the modified polyvinyl alcohol resin mentioned above) is provided on a support to obtain a heat-sensitive recording material. It is preferable to use the binder in an amount of about 2-50wt% based on a substance melting at a temperature of about 250 deg.C or lower in the heat-sensitive color producing layer.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

自体の高速化はもちろん、これに対応可能な記録材料の開発が強く望まれている。従来、このような高速記録用感熱記録材料としては、例えば感熱発色層に密ロウ、セラックロウなどの動物性ワックス、カルバナロウなどの植物性ワックス、パラフィンワックスなどの石油ワックス、ポリエチレンワックスなどの合成ワックスの如き各種のワックス類及びその他の酸性物質より低い温度で熔融する増感剤を含有させて、熱感度を高め、短い加熱時間で感熱発色させるようにしたものが提案されている。しかしながら、このものは熱感度の点では改善されるものの、感熱発色層中に含有させた低融点増感剤は温度、湿度さらには光の影響を受け易いため保存中に徐々に熔融し、その結果発色層が印字前に自然と発色してしまい、いわゆる「カブリ」という潜色を生じる問題がある。「カブリ」は感熱記録材料の美観を損うばかりでなく、地肌の潜色のため印字部とのコントラストを悪くする。従つて、発色感度が良く且つ常温、常湿下では発色の無い（即ち「カブリ」の無い）感熱記

含まない場合でも酸性物質の融点が常温に近づくほど、「カブリ」は生じ易くなる。しかしながら、本発明による感熱記録材料は、常温より少し高い温度（50～60℃）及び常湿より高い湿度（80～90%RH）の条件下においても「カブリ」はほとんど発生しない。また、常温、常湿における保存性（即ち、地肌のカブリの程度）も従来の酸化澱粉などの水溶性高分子等を結着剤として用いた場合に比べはるかに良好であり、長期間放置しても地肌の「カブリ」はほとんど生じない。これは、増感剤さらには酸性物質が熔融しても、イタコン酸で変性したポリビニルアルコールによりロイコ染料との接触が遮断され、発色が阻止されるためと考えられる。しかし、ある一定以上の熱エネルギーを加えた場合には、ロイコ染料、酸性物質及び増感剤相互の接触が行われ、望ましい発色が起こる。

本発明において、イタコン酸変性ポリビニルアルコール樹脂は、イタコン酸と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られるもので、感熱発色層中の250℃以下の温度で熔融する全

録材料が強く求められている。この相反する技術的な要求を満足すべく、発色層の $r$ 値（加熱温度に対する発色濃度変化より求められる発色特性を示す値）を高める等の多くの試みがなされてきたが、十分に満足できる感熱記録材料は未だ得られていない。

本発明者らは、上記したような感熱記録材料における大きな課題を鑑み、高感度で且つカブリの非常に少ない感熱記録材料を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、感熱発色層の結着剤としてイタコン酸で変性したポリビニルアルコール樹脂を使用することによりこの課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに到つた。即ち、本発明によれば、ロイコ染料と酸性物質と結着剤とを主成分として含有する感熱発色層を支持体上に形成せしめた構造の感熱記録材料において、該結着剤として、イタコン酸で変性したポリビニルアルコール樹脂を使用することを特徴とする感熱記録材料が提供される。

一般に、感熱発色層中の増感剤、また増感剤を

物質の2～50重量%の範囲で用いるのが良く、特に5～30重量%の割合で用いるのが好ましい。2重量%より少ないと目的とする「カブリ」防止効果が得られず、一方50重量%を超えると必要とする発色濃度が得られなくなる。イタコン酸変性ポリビニルアルコール樹脂のケン化度は任意であり特に制約されない。本発明において、イタコン酸変性ポリビニルアルコール樹脂は、結着剤として必ずしも単独で用いる必要はなく、本発明の目的を損わない限り下記で示すような水溶性高分子と併用することもできる。本発明において、イタコン酸変性ポリビニルアルコールと併用し得る水溶性高分子の具体例としては、例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、澱粉及びその誘導体、カゼイン、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドなどを挙げることができる。また、ポリビニルアルコールを、マレイン酸、クロトン酸、アクリル酸等の不飽和有機酸での変成品も併用し得る。

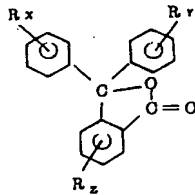
次に本発明で用いるロイコ染料及び酸性物質の具体例について示す。

(A) ロイコ染料

ロイコ染料としては、通常無色又は淡色の下記に示す種々の染料のロイコ体が適用される。

(i) 下記一般式(I)特示されるトリフェニルメタン系染料のロイコ化合物：

(I)



(式中、 $R_x$ 、 $R_y$  および  $R_z$  は水素、水酸基、ハロゲン、アルキル基、ニトロ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキル基、アリル基である。)

上記ロイコ化合物の具体例は次の通りである。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)

同じである。

上記化合物の具体例は次の通りである。

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン

3-ジメチルアミノ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン

(ii) フルオラン系染料のロイコ化合物：

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニロフルオラン

2-[N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ]-6-ジエチルアミノフルオラン

2-[3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-

-フタリド

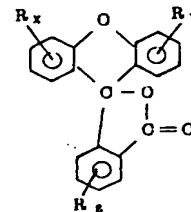
3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド

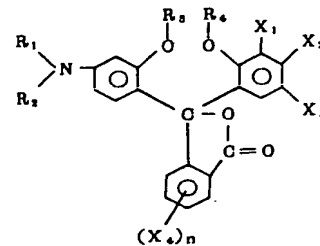
(iii) 下記一般式で表わされるフルオラン系染料のロイコ化合物：



式中、 $R_x$ 、 $R_y$  および  $R_z$  は上記(i)の場合と

(o-クロルアニリノ)キサントール安息香酸ラクタム]

(iv) 下記一般式で表わされるラクトン化合物：



式中、 $R_1$  および  $R_2$  は水素、低級アルキル基、置換または非置換アルアルキル基、置換または非置換のフェニル基、シアノエチル基、またはβ-ハロゲン化エチル基を表わすかまたは、 $R_1$  と  $R_2$  が結合して  $\text{-(OH)}_2$ 、 $\text{-(OH)}_2$  または  $\text{-(OH)}_2$   $\text{O-(CH}_2\text{)}_2$  を表わし、 $R_3$  および  $R_4$  は水素、低級アルキル基、アルキル基、アミノ基またはフェニル基を表わし、 $R_5$  と  $R_6$  のいずれか1つは水素であり、 $X_1$ 、 $X_2$  および  $X_3$  は水素、低級

アルキル基、低級アルコキシル基、ハロゲン原子、ハロゲン化メチル基、ニトロ基、アミノ基、また置換されたアミノ基を表わし、X<sub>1</sub>は水素、ハロゲン、低級アルキル基または低級アルコキシル基を表わし、nは0または1~4の整数を表わす。

上記化合物の具体例は次の通りである。

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド。

#### (B) 酸性物質

tert-ブチルフェノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4-イソプロピリデン-ビス(2-tert-ブチルフェノール)、4,4-sec-ブチリデンジフェノール、ピロガロール、フロログルシン、フロログルシンカルボン酸。

前に述べたように、本発明による「カブリ」防止効果は増感剤を用いたときに特に意義がある。加熱時における発色反応を一層円滑(瞬時)に進行させ、高速発色を可能とするために加えられる増感剤は、熱可融性もしくは熱軟化性物質(融点もしくは軟化点が50~250℃の範囲のもの)が採用され、例えば2-トリブロムエタノール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、1,2-シクロヘキサジオール等のアルコール誘導体、マロン酸、グルタル酸、マレイン酸、ロウなどの動物性ワックス類、カルナバロウなどの植物性ワックス類、モンタンワックスなどの鉱物性ワックス類、パラフィンワックス、微晶ワックスなどの石油ワックス類、その他合成ワックス類例えば高

前記したロイコ染料に加熱時反応してこれを発色させる酸性物質としては下記に示す種々のものが適用される。

#### (i) 有機、無機酸

ホウ酸、シュウ酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、安息香酸、ステアリン酸、没食子酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、o-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-p-トルイル酸。

#### (ii) フェノール性物質

3,5-キシレノール、チモール、p-tert-ブチルフェノール、4-ヒドロキシフェノキシド、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセトフェノン、α-ナフトール、β-ナフトール、カタコール、レゾルシン、ヒドロキノン、4-tert-オクチルカタコール、4,4-sec-ブチリデンフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-

級脂肪酸の多価アルコールエステル、高級ケトン、高級アミン、高級アミド、脂肪酸とアミンの縮合物、芳香族酸とアミンの縮合物、合成パラフィン、塩化パラフィン、高級脂肪酸の金属塩等が挙げられる。

本発明においては、これら熱可融性物質は、通常ロイコ染料1重量部に対し、2~30重量部、好ましくは5~10重量部の割合で用いられる。この量が前記範囲よりも少なくなると発色性の改良効果が小さくなる。本発明の場合、ファクシミリなどの高速の出力記録のためには、殊に、5重量部以上の割合で用いるのがよい。一方、この添加量が余りにも多くなると、加熱発色時に画像のニジミなどが生じて好ましくない。

本発明の感熱記録材料には、感熱層中に、さらに、必要に応じ、填料として、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、マグネシア、タルク、カオリン、硫酸バリウム、尿素-ホルマリン樹脂、ステレン樹脂等の微粉末を添加して発色画像の鮮明性及びサーマルヘッドの走行性を一層改善すること

かてきる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

### 实施例 1

下記成分をそれぞれボールミルを用いて24時間粉砕分散して、分散液A、B、C及びDをそれぞれ調製した。

〔分散液 A〕

3, 3-ビス(ジメチルアミノ)フエニル) -6-ジメチルアミノ)フタリド	60 重量部
5%ヒドロキシエチルセルロース水溶液	60 "
水	150 "

( 分散液 B )

2, 2-ビス ( p-ヒドロキシフェニル ) プロパン	60 重量部
5% ヒドロキシエチルセルロース水溶液	60 "
水	150 "

(分散液C)

炭酸カルシウム	60重量部
水	150 "

〔分散液 D〕

ステアリン酸アミド	60	重量部
5%メチルセルロース水溶液	60	"
ノニオン型界面活性剤	1	"
水	180	"

上記のようにして調整した分散液 A を 1 重量部、分散液 B を 3 重量部、分散液 C を 3 重量部及び分散液 D を 2 重量部、さらにイタコン酸で変性したポリビニルアルコール樹脂液（固形分濃度 20 %、（株）クラレ製、商品名 KL-318）を 1 重量部混合し、感熱発色層形成液を調整した。このようにして得られた感熱発色層形成液を上質紙（約  $52 \text{ g/m}^2$ ）の表面にワイヤーバーを用いて塗布、乾燥して付着量が  $8 \text{ g/m}^2$ （固形分）の感熱発色層を形成させた後、スーパーキャレンダー処理を施し、本発明の感熱記録材料を得た。次に、得られた感熱記録材料について、厚膜ヘッドを利用したサーマルプリンターで、ヘッド圧  $500 \text{ g/cm}^2$ 、電圧 10 V、通電時間 3 ms の条件の下で印字を行つたところ鮮明な青色の発色を得た。このようにして発色

させた感熱記録材料 2 枚を 60℃、乾燥状態及び 40℃、湿度 80% に保持した恒温恒湿室にそれぞれ 24 時間放置し、印字部及び非印字部の着色濃度をマクベス濃度計 RD514 (イエローフィルター) により測定した。結果を第 1 表に示す。

### 实施例 2

実施例 1 の分散液 A の 5 % ヒドロキシエチルセルロースの代りにイタコン酸変性ポリビニルアルコールを使用して、他は実施例 1 と同様にして実施例 2 の試料を作つた。

### 比較例

イタコン酸変性ポリビニルアルコール 1 重量部に代えて、酸化デンプン（固形分濃度 20%、（株）味の素製、商品名エスサンサイザー #600）1 重量部を使用した他は全く同様にして上記実施例を繰返して、感熱記録材料を作製、印字及び保存テストを行つた。結果を実施例の結果と共に表 1 に示す。

	結 着 剤	放 置 条 件	着 色 濃 度			
			テ ス ト 前		2 4 時 間 放 置 後	
			印 字 部	非 印 字 部	印 字 部	非 印 字 部
実 施 例 1	イ タ コ ン 酸 変 性 ポ リ ビ ニ ル ア ル コ ー ル	6 0 ℃、ド ラ イ	1.27	0.06	1.27	0.07
		4 0 ℃、8 0 %	1.27	0.06	1.27	0.07
比 較 例	酸 化 炭 粉	6 0 ℃、ド ラ イ	1.28	0.06	1.26	0.12
		4 0 ℃、8 0 %	1.28	0.06	1.26	0.10
実 施 例 2	イ タ コ ン 酸 変 性 ポ リ ビ ニ ル ア ル コ ー ル	6 0 ℃、ド ラ イ	1.27	0.06	1.27	0.06
		4 0 ℃、8 0 %	1.27	0.06	1.27	0.06